

PCT / PT03 / 0015



REC'D 28 NOV 2003

WIPO PCT

BEST AVAILABLE COPY

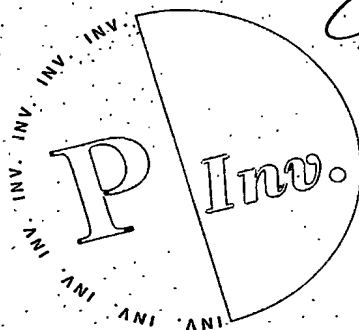
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

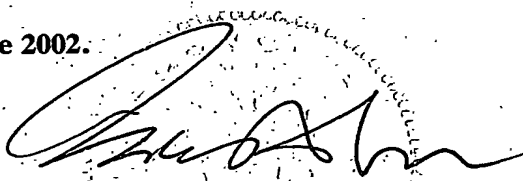
**CERTIFICADO DE PEDIDO  
DE PATENTE DE INVENÇÃO**

Certifica-se que os documentos em anexo estão conforme o original da patente de invenção n.º 102859.

O pedido foi apresentado no INPI no dia 23 de Outubro de 2002.

Lisboa, 23 de Outubro de 2002.



  
Pelo Presidente do Conselho de Administração  
do Instituto Nacional da Propriedade Industrial



**PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)**

INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

Campo das Cebolas - 1149-035 LISBOA - Portugal  
Telef.: +351 21 881 81 00 - Linha Azul: 808 20 08 89  
Fax: +351 21 886 00 66 - +351 21 887 53 08  
E-mail: inpi@mail.telepac.pt

**BEST AVAILABLE COPY**

Campo das Cebolas – 1149-035 LI  
 Telef: 21 888 51 51 / 2 / 3  
 Linha Azul: 21 888 10 78 Fax: 21 887 53 08 / 21 886 00 66  
 E-mail: inpi @ mail.telepac.pt



PAT / MOD 4

FOLHA DO RESUMO

INSTITUTO NACIONAL  
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

|  |                |              |  |
|--|----------------|--------------|--|
| <input type="checkbox"/> PAT. INV. <input type="checkbox"/> MOD. UTL <input type="checkbox"/> MOD. IND. <input type="checkbox"/> DES. IND. <input type="checkbox"/> TOP. SEMIC.  |                |              | CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)               |
| Nº de Objectos _____ Nº de Desenhos _____  |                |              |  |
| Nº _____ (11) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)   |                |              |  |
| <b>REQUERENTE (71)</b><br>(NOME E MORADA) <b>INSTITUTO SUPERIOR TECNICO, com sede em Lisboa na Av. Rovisco Pais</b>  |                |              |  |
| <b>CODIGO POSTAL 1049-001 Lisboa</b>   |                |              |  |
| <b>INVENTOR (ES) / AUTOR (ES) (72)</b><br><br>Armando J.L. Pombeiro<br>João J.R. Fraústo da Silva<br>Yuzo Fujiwara<br>José Armando L. Silva<br>Patrícia M. Reis<br>António F. Palavra  |                |              |  |
| <b>REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE (S) (30)</b>  |                |              | <b>FIGURA ( para interpretação do resumo )</b> |
| DATA DO PEDIDO   | PAÍS DE ORIGEM | Nº DO PEDIDO |  |
|  |                |              |  |
|  |                |              |  |
| <b>EPÍGRAFE (54)</b><br><br>Catalisadores e processo de conversão directa de metano em ácido acético.  |                |              |  |
| <b>RESUMO (max 150 palavras) (57)</b><br><br>A invenção consiste na utilização de complexos de vanádio (em estados de oxidação +4 ou +5) com ligandos bi- ou poli-dentados coordenados por átomos de azoto e oxigénio (N,O) ou de oxigénio e oxigénio (O,O), nomeadamente derivados de aminoálcoois, de ácidos (hidroxiimino)dicarboxílicos, de hidroxipirranonas, dos ácidos trifluoroacético, trifílico ou inorgânicos, como catalisadores na conversão directa, num só "passo" e em condições suaves, de metano em ácido acético, na ausência ou na presença de monóxido de carbono, e em presença de sal de peroxidissulfato (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ), em ácido trifluoroacético (CF <sub>3</sub> COOH), segundo a reacção geral (I). |                |              |  |
| $\text{CH}_4 \xrightarrow[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{CF}_3\text{COOH}]{\text{V Cat.}} \text{CH}_3\text{COOH} \quad (\text{I})$   |                |              |  |

## **DESCRIÇÃO**

### **“Catalisadores e processo de conversão directa de metano em ácido acético”**

#### **Campo do Invento**

Químicas Bioinorgânica, Inorgânica, de Coordenação e Orgânica

#### **Antecedentes do Invento**

A colaboração estabelecida entre os grupos do Prof. João J.R. Fraústo da Silva e do Prof. Armando J.L. Pombeiro, no Centro de Química Estrutural do Complexo I, Instituto Superior Técnico, em domínios da Química Bioinorgânica e da Activação de Moléculas Pequenas, foi recentemente estendida ao Professor Yuzo Fujiwara (Universidade de Kyushu, Fukuoka, Japão), cuja investigação se tem centrado na activação da ligação C-H em hidrocarbonetos, e ao Professor António Palavra, daquele Centro, especialista em estudos de Química-Física em fluidos a altas pressões. Desta colaboração, no domínio da activação do metano, resultou a invenção em análise decorrente do trabalho de investigação, com vista ao doutoramento, da Lic<sup>a</sup> Patrícia M. Reis, bolseira da Fundação para a Ciência e a Tecnologia, no âmbito do projecto "Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados" (PRAXIS/POCTI/2/2.2/QUI/193/94) da responsabilidade do Prof. A. Pombeiro. Outros antecedentes estão referidos na secção seguinte.

#### **Descrição da Invenção**

##### **(a) Objectivo e vantagens**

A conversão do metano, o componente principal do gás natural e o alcano mais abundante mas menos reactivo, em produtos funcionalizados de valor acrescentado, constitui um dos grandes desafios à Química moderna e, em particular, a síntese catalítica do ácido acético a partir daquele gás e do monóxido de carbono tem suscitado um elevado interesse. Para o efeito, descobriram-se recentemente alguns catalisadores à base de óxidos ou de heteropoliácidos de vanádio [1], enquanto que foi reconhecida uma actividade catalítica ou uma selectividade inferiores noutros sistemas de  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{Cu}(\text{Oac})_2$  [2],  $\text{CaCl}_2$  [3],  $\text{NaVO}_3$  [4],  $\text{RhCl}_3$  [5,6] (na

presença de  $O_2$  [6] com formação também de ácido fórmico e metanol), sais de lantanídeos [7],  $K_2S_2O_8$  [8] ou superácidos [9].

Além disso, a síntese de produtos carbonilados sem o recurso ao monóxido de carbono, gás nóxio, constitui também objecto de justificado interesse e foi recentemente conseguida a conversão do metano em trifluoroacetato de metilo e em acetato de metilo, recorrendo a catalisadores de heteropoliácidos de vanádio [10] ou de  $Cu(OAc)_2$  [11]. São também conhecidos sistemas alternativos de conversão de metano em ácido acético por carbonilação do primeiro por dióxido de carbono, em catálise heterogénica a temperaturas entre 100 e 500° C, recorrendo a catalisadores de Pd [12], Rh [13], Ir [13], Ru [13], Cu/Co [14,15], podendo envolver dois "passos" distintos com formação intermediária de metanol [16].

A invenção em análise tem como objectivo geral seleccionar sistemas catalíticos e estabelecer um processo de conversão directa, num só "passo", do metano em ácido acético, se possível sem o recurso ao monóxido de carbono como agente de carbonilação, em condições suaves ou moderadas de pressão e temperatura.

Tais sistemas catalíticos apresentariam ainda enormes vantagens, nomeadamente em termos de simplicidade e economia energética, sobre a via industrial que actualmente é seguida e que envolve três "passos" distintos, *i.e.* (i) o "steam-reforming" do metano (processo altamente endotérmico, catalisado por um catalisador metálico) com formação do "gás de síntese", (ii) a conversão catalítica, também a elevada temperatura, deste gás em metanol, e (iii) a carbonilação deste álcool por monóxido de carbono com formação de ácido acético, em geral pelo processo Monsanto utilizando um catalisador dispendioso (de ródio ou de irídio numa via modificada pela BP-Amoco). A invenção em apreciação tem ainda a vantagem de recorrer a um catalisador de vanádio, metal de custo muito inferior aos daqueles.

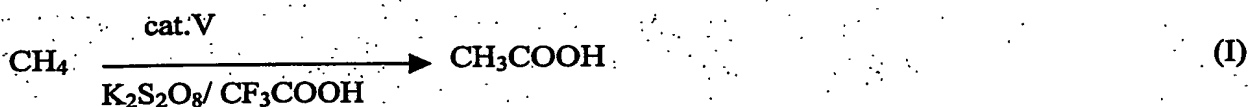
#### **(b) Características inovadoras**

A invenção apresenta sistemas catalíticos inovadores, activos, em condições suaves ou moderadas de operação, na conversão directa, com assinalável rendimento, de metano em ácido acético, sem recorrência a monóxido de carbono, em contraste com os sistemas catalíticos de carbonilação do metano referidos na secção anterior.

É também inovadora a inspiração da composição de alguns dos catalisadores em sistemas biológicos, *i.e.* em modelos da Amavadina, composto natural de vanádio existente em alguns fungos "Amanita", de função biológica ainda desconhecida mas cuja acção de tipo haloperoxidase ou peroxidase em reacções de alcanos e aromáticos (catalisador da sua halogenação, hidroxilação ou oxigenação peroxidativos com formação de derivados orgânicos halogenados, álcoois ou cetonas) foi já reconhecida através de estudos efectuados nos nossos laboratórios [17]. A invenção em apreço mostra ainda que a acção catalítica da Amavadina, anteriormente observada por nós em relação àquelas reacções de alcanos [17] ou de compostos aromáticos [17], ou à oxidação de tióis [18,19], se estende à carbonilação de alcanos.

### (c) Descrição técnica

A invenção consiste na utilização de sistemas formados por complexos de vanádio (no estado de oxidação +4 ou +5) com ligandos di- ou polidentados coordenados por átomos de azoto e oxigénio (*N,O*), ou de oxigénio e oxigénio (*O,O*), derivados de aminoálcoois, de ácidos (hidroxiimino)dicarboxílicos, de hidroxipiranonas, dos ácidos trifluoroacético, triflico ou inorgânicos, como catalisadores na conversão directa, num só "passo", de metano em ácido acético, na ausência ou na presença de monóxido de carbono, e em presença de um sal de peroxodissulfato ( $K_2S_2O_8$ ), em ácido trifluoroacético ( $CF_3COOH$ ), segundo a reacção geral (I).



Os catalisadores compreendem (i) os complexos de oxovanádio(V) do tipo  $[VO(N,O-L)]$  [*N,O-L* = forma básica da trietanolamina  $N(CH_2CH_2O^-)_3$  ou da *N,N*-bis(2-hidroxietyl)glicina (bicina)  $N(CH_2CH_2O^-)_2 (CH_2COO^-)$ ], (ii) os modelos sintéticos da Amavadina tais como os sais de  $Ca^{2+}$  dos complexos de vanádio(IV), com ligandos *N,O*,  $[V(HIDPA)_2]^{2-}$  [*HIDPA* = forma básica do ácido 2,2'-(hidroxiimino)dipropiónico,  $^-\text{ON}\{CH(CH_3)COO^-\}_2$ ] e  $[V(HIDA)_2]^{2-}$  [*HIDA* = forma básica do ácido 2,2'-(hidroxiimino)diacético,  $^-\text{ON}(CH_2COO^-)_2$ ], e (iii) os complexos de vanádio(IV) com vanadilo e ligandos *O,O* do tipo  $[VO(O,O-L)_2]$  [*O,O-L* = forma básica (maltolato) do maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona); forma dibásica (heida) do ácido 2-

hidroxietiliminodiacético,  $N(CH_2CH_2OH)(CH_2COO^-)_2$ ; trifluoroacetato ( $CF_3COO^-$ ); triflato ( $CF_3SO_2O^-$ ); sulfato ( $SO_4^{2-}$ ).

Na Tabela são indicados alguns valores do número de "turnover" (TON, moles de ácido acético por mole de catalisador metálico) e do rendimento (baseado no metano), e as condições típicas experimentais incluem o uso de razões molares  $CH_4:V$  (catalisador) e  $K_2S_2O_8:V$  (catalisador) de 46:1 (correspondente a uma pressão de metano de 5 atm) e 200:1, respectivamente, em  $CF_3COOH$  a 80 °C. Os valores tabelados em geral foram obtidos após 20 h de reacção, mas, com frequência, um período muito mais curto é suficiente para conduzir a um rendimento já próximo do observado ao fim daquele tempo (*e.g.*, entradas 1 e 13 com rendimentos após 2h, o primeiro dos quais sendo já 92% do obtido após 20 h).

– Tabela –

Os catalisadores mais activos (os rendimentos, baseados no metano, podem subir acima de 50% e os TONs aproximar-se de 30) são os seguintes: o complexo de trietanolamina (forma básica)  $[VO\{N(CH_2CH_2O)_3\}]$  entre os de tipo (i), os modelos de Amavagina (tipo ii) e, entre os de tipo (iii),  $[VO(O,O-L)_2]$  ( $O,O-L$  = maltolato,  $CF_3COO^-$  ou  $CF_3SO_2O^-$ ). Em contraste,  $[VO(N,O-L)]$  ( $N,O-L$  = bicina ou heida) e o sal mais simples  $VOSO_4$  exibem actividades muito menores.

Curiosamente, a carbonilação do metano, não requer a presença de monóxido de carbono, embora este gás possa também actuar como agente de carbonilação (ver adiante).

O metano constitui a fonte carbonada para o grupo metilo do ácido acético, como comprovado pela formação de  $^{13}CH_3COOH$ , identificado por espectrometria de RMN de  $^{13}C$ - $\{^1H\}$  e  $^{13}C$ , a partir de metano marcado com  $^{13}C$ . O grupo carbonilo deste ácido deverá ser originado, na ausência de CO, a partir do solvente,  $CF_3COOH$ , que se sabe [20] poder intervir em reacções radicalares com derivados de  $K_2S_2O_8$ . A formação do ácido acético não deverá envolver

a conversão do metano em metanol livre, uma vez que este álcool, nas condições usadas, não se converte naquele ácido.

A formação do ácido acético pode ser promovida pela presença de CO para valores suficientemente baixos da pressão deste gás, sugerindo que este pode actuar como agente carbonilante, mas o efeito pode ser muito reduzido, tal como observado com o catalisador  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}]$ . Além disso, a presença de CO a pressões mais elevadas (e.g. acima de ca. 8 atm para este catalisador e para uma pressão de  $\text{CH}_4$  de 5 atm) resulta num efeito inibidor.

O aumento da pressão do metano pode ter um efeito notório no TON o qual, por exemplo, aumenta de 5 para 28 com a variação daquela pressão de 3 para 12 atm no caso do catalisador  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}]$ . O rendimento tende então a diminuir após atingir um máximo.

Rendimentos mais elevados podem ser obtidos através do recurso a (i) menores quantidades de metano, para a mesma pressão – e.g., aumento de 17% para 54% por redução daquela quantidade de um factor de 2,8, no caso do catalisador  $\text{Ca}[\text{V}(\text{HIDPA})_2]$  – ou a (ii) maiores quantidades de catalisador – e.g. o rendimento quase duplica de 24 para 43% com o aumento da concentração de  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}]$  de um factor de 5, à pressão de  $\text{CH}_4$  e CO de 5 atm.

Em qualquer dos casos, a reacção não ocorre na ausência do composto de vanádio.

### Exemplos

Dada a generalidade dos processos, a sua descrição é igualmente apresentada nos termos gerais típicos seguintes.

Ao  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (23  $\text{cm}^3$ ) contido numa autoclave em aço inox 316 com 39  $\text{cm}^3$  de capacidade são adicionados, com agitação,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (3,38 g, 12,5 mmol) e o catalisador (0,0625 mmol). O sistema é desarejado por passagem de diazoto e por vácuo, após o que se admite metano até à pressão pretendida (e.g. 5 atm, 2,86 mmol). A autoclave é aquecida num banho de óleo à temperatura desejada. Ao fim do tempo de reacção pretendido, com agitação da mistura reaccional, a autoclave é arrefecida após o que se procede ao escape dos gases residuais. A solução final é filtrada e o excesso de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  é precipitado por adição de éter dietílico, sendo

aquele sal removido por filtração. A solução resultante é então analisada por cromatografia gasosa ou cromatografia gasosa - espectrometria de massa.

Um procedimento idêntico é seguido nos ensaios na presença de CO, sendo então este gás introduzido na autoclave, até à pressão pretendida, após a introdução do metano. Os ensaios com diferentes razões molares de reagentes, diferentes volumes de solvente ou autoclaves de outras capacidades, são efectuados de modo idêntico, *mutatis mutandis*.

Os complexos seguintes foram preparados segundo métodos descritos na literatura:  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}]$  [21],  $\text{Ca}[\text{V}(\text{HIDPA})_2]$  [22],  $\text{Ca}[\text{V}(\text{HIDA})_2]$  [22],  $[\text{VO}(\text{maltolato})_2]$  [23] e  $[\text{VO}(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_2]$  [24]. Os novos complexos  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2\text{COO})\}]$ ,  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{COO})_2\}(\text{H}_2\text{O})]$  e  $[\text{VO}(\text{CF}_3\text{COO})_2]$  foram preparados por processos semelhantes ao de  $[\text{VO}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\}]$ , ao da ref. [25] e ao de  $[\text{VO}(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_2]$ , respectivamente, utilizando o ligando apropriado. Os compostos  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  e  $\text{CF}_3\text{COOH}$  foram obtidos comercialmente da Merck e Aldrich.

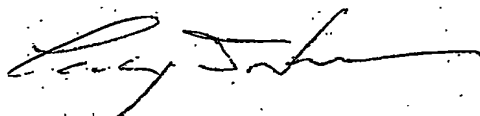


## Referências

- [1] Taniguchi, Y.; Hayashida, T.; Shibasaki, H.; Piao, D.-G.; Kitamura, T.; Yamagi, T.; Fujiwara, Y. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 557.
- [2] (a) Asadullah, M.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Appl. Cat. A: General* **2000**, *194-195*, 443.  
 (b) Nakata, K.; Miyata, T.; Taniguchi, Y.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *J. Organometal. Chem.* **1995**, *489*, 71.  
 (c) Nishiguchi, T.; Nakata, K.; Takaki, K.; Fujiwara, Y. *Chem. Lett.* **1999**, 1141.
- [3] Asadullah, M.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2475.
- [4] Nizova, G.V.; Suss-Fink, G.; Stanislas, S.; Shul'pin G.B. *Chem. Commun.* **1998**, 1885.
- [5] Lin, M.; Sen, A. *Nature* **1994**, *368*, 613.
- [6] Chepaikin, E.G.; Bezruchenko, A.P.; Leshcheva, A.A.; Boyko, G.N.; Kuzmenkov, I.V.; Grigoryan, E.H.; Shilov, A.E. *J. Mol. Catal. A - Chemical*, **2001**, *169*, 89.
- [7] Asadullah, M.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 277.
- [8] Lin, M.; Sen, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1992**, 892.
- [9] Bogno, A.; Bukala, J.; Olah, G.A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4284.
- [10] Piao, D.-G.; Inoue, K.; Shibasaki, H.; Taniguchi, Y.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *J. Organometal. Chem.* **1999**, *574*, 116.
- [11] Yin, G.; Piao, D.-G.; Kitamura, T.; Fujiwara, Y. *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 438.
- [12] Gogate, M.R.; Spivey, J.J., WO 9959952 [*Chem. Abstr.* **1999**, *131*, 338610r].
- [13] Sen A.; Lin M., US-A 5510525 [*Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 36293m].
- [14] Huang, W.; Xie, K.C.; Wang, J.P.; Gao, Z.H.; Yin, L.H.; Zhu, Q.M., *J. Catal.* **2001**, *201*, 100.
- [15] Huang, W.; Wang, X.; Xie, K., CN 1309114, **2001**.
- [16] McFarlen, A.J., US-A 5659077, WO 9735827 [*Chem. Abstr.* **1997**, *127*, 205287m].
- [17] Reis, P.M.; Silva, J.A.L.; Fraústo da Silva, J.J.R.; Pombeiro, A.J.L. *Chem. Commun.* **2000**, 1845.

- [18] Matoso, C.M.M.; Pombeiro, A.J.L.; Fraústo da Silva, J.A.L.; Guedes da Silva, M.F.C.; Silva, J.A.L.; Baptista-Ferreira, J.L.; Pinho-Almeida, F., in *Vanadium Compounds*, Tracey, A.S.; Crans, D.C. (Eds.), ACS Symposium Series no. 711, ACS, Washington, 1998, Ch. 18, pp. 241-247.
- [19] Guedes da Silva, M.F.C.; Silva, J.A.L.; Fraústo da Silva, J.J.R.; Pombeiro, A.J.L.; Amatore, C.; Verpeaux, J.-N. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7568.
- [20] Fujiwara, Y.; Takaki, K.; Taniguchi, Y. *Synlett* 1996, 591.
- [21] Crans, D.C.; Chen, H.; Anderson, O.P.; Miller, M.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6769.
- [22] Berry, R.E.; Armstrong, E.M.; Beddoes, R.L.; Collison, D.; Ertok, S.N.; Helliwell, M.; Garner, C. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 795.
- [23] Caravan, P.; Gelmini, L.; Glover, N.; Herring, F.G.; Li, H.; McNeill, J.H.; Rettig, S.J.; Setyawati, I.A.; Shuter, E.; Sun, Y.; Tracey, A.S.; Yuen, V. G.; Orvig, C. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12759.
- [24] Chen, C.T.; Kuo, J.H.; Li, C.H.; Barhate, N.B.; Hon, S.W.; Li, T.W.; Chao, S. D.; Liu, C.C.; Li, Y.C.; Chang, I.H.; Lin, J. S.; Liu, C.J.; Chou, Y.C. *Org. Lett.* 2001, 3, 3729.
- [25] Hamstra, B. J.; Houseman, A.L.P.; Colpas, G.J.; Kampf, J.W.; LoBrutto, R.; Frasch, W.D.; Pecoraro, V.L. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 4866.

Lisboa, 21 de Outubro de 2002



Prof. Carlos Matos Ferreira  
(Presidente do IST)

Tabela - Conversão de metano em ácido acético (exemplos típicos)<sup>a</sup>

| Catalisador  | p(CH <sub>4</sub> ) <sup>b</sup><br>(atm) | p(CO) <sup>b</sup><br>(atm) | Tempo<br>(h)    | TON <sup>c</sup> | Rendimento <sup>d</sup><br>(%) |
|--|---|-----------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------|
| Tipo (i)   |   |                             |                 |                  |                                |
| [VO{N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> }] <sup>e</sup>                      | 5   | -                           | 2               | 9                | 20                             |
|  | 5   | -                           | 20              | 10               | 21                             |
|  | 5   | 5                           | 20              | 11               | 24                             |
|  | 5   | 15                          | 20              | 10               | 22                             |
|  | 5   | 20                          | 20              | 6                | 13                             |
|  | 3   | 15                          | 20              | 5                | 19                             |
|  | 8   | 15                          | 20              | 25               | 34                             |
|  | 12  | 15                          | 20              | 28               | 26                             |
|  | 5   | 15                          | 20              | 10 <sup>f</sup>  | 35 <sup>f</sup>                |
|  | 5   | 5                           | 20              | 4 <sup>g</sup>   | 43 <sup>g</sup>                |
|  | 5   | -                           | 20              | 2                | 5                              |
| [VO{N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> COO)}] <sup>h</sup> |   |                             |                 |                  |                                |
| Tipo (ii)  |   |                             |                 |                  |                                |
| Ca [V(HIDPA) <sub>2</sub> ]  |   |                             |                 |                  |                                |
| 5  | -   | 2                           | 7               | 15               |                                |
| 5  | -   | 20                          | 13              | 29               |                                |
| 5  | 5   | 20                          | 10              | 21               |                                |
| 5  | 15  | 20                          | 8               | 17               |                                |
| 8  | 15  | 20                          | 10              | 16               |                                |
| 5  | 15  | 20                          | 12 <sup>i</sup> | 54 <sup>i</sup>  |                                |
| 5  | -   | 20                          | 10              | 21               |                                |
| 5  | 15  | 20                          | 10              | 21               |                                |
| 12   | 15  | 20                          | 28              | 25               |                                |
| Ca[V(HIDA) <sub>2</sub> ]  |   |                             |                 |                  |                                |

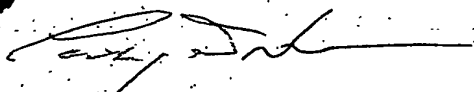
| Tipo (iii)  |   |    |    |    |    |  |
|---|---|----|----|----|----|--|
| [VO(maltolato) <sub>2</sub> ] <sup>j</sup>  |   |    |    |    |    |  |
|   | 5 | -  | 20 | 7  | 15 |  |
| [VO{N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)<br>(CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> }(H <sub>2</sub> O)] <sup>k</sup> |   |    |    |    |    |  |
|   | 5 | 15 | 20 | 8  | 18 |  |
| [VO(CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ] <sup>l</sup>  |   |    |    |    |    |  |
|   | 5 | -  | 20 | 2  | 5  |  |
|   | 5 | -  | 20 | 2  | 4  |  |
|   | 5 | 5  | 20 | 11 | 23 |  |
| [VO(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>l</sup>  |   |    |    |    |    |  |
|   | 5 | 20 | 20 | 9  | 19 |  |
|   | 5 | -  | 20 | 7  | 15 |  |
|   | 5 | 5  | 20 | 10 | 22 |  |
| VOSO <sub>4</sub> <sup>m</sup>  |   |    |    |    |    |  |
|   | 5 | 20 | 20 | 12 | 29 |  |
|   | 5 | -  | 20 | 1  | 2  |  |
|   | 5 | 20 | 20 | 2  | 5  |  |

- <sup>a</sup> Nas condições típicas referidas na parte experimental e a 80 °C, excepto quando indicação contrária.
- <sup>b</sup> Pressão medida a 25 °C.
- <sup>c</sup> Número de "turnover": moles de ácido acético por mole de catalisador metálico.
- <sup>d</sup> Rendimento molar (%) referenciado ao metano, *i.e.* moles de ácido acético por 100 moles de metano.
- <sup>e</sup> Ligando *N,O* = forma básica da trietanolamina.
- <sup>f</sup> Em relação a *a*, utilizou-se uma menor quantidade de CH<sub>4</sub> (1,84 mmol), recorrendo-se a um volume superior de CF<sub>3</sub>COOH (28 cm<sup>3</sup>).
- <sup>g</sup> Em relação a *a*, recorreu-se a uma quantidade superior (quintupla) de catalisador metálico (0,312 mmol).
- <sup>h</sup> Ligando *N,O* = forma básica da *N,N*-bis(2-hidroxietil)glicina (bicina).
- <sup>i</sup> Em relação a *a*, usou-se uma menor quantidade de metano (1,02 mmol) num reactor de menor capacidade (23,5 cm<sup>3</sup>): catalisador metálico (0,046 mmol), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (9,2 mmol *i.e.* 200:1 catalisador), CF<sub>3</sub>COOH (17 cm<sup>3</sup>).
- <sup>j</sup> Maltolato = forma básica do maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona).
- <sup>k</sup> Ligando *N,O* (heida) = forma dibásica do ácido 2-hidroxi-2-iminodiacético (molécula do complexo com uma molécula de H<sub>2</sub>O de cristalização).
- <sup>l</sup> Com 2H<sub>2</sub>O de cristalização por molécula.
- <sup>m</sup> Com 5H<sub>2</sub>O por molécula.

## REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalisador e processo de conversão directa de metano em ácido acético, num só "passo" e em condições relativamente suaves de operação, caracterizado pela associação de um complexo de vanádio com um sal de peroxodissulfato, em ácido trifluoroacético.
2. Sistema e processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo uso de um complexo de vanádio com ligandos bi- ou poli-dentados coordenados por átomos de azoto e oxigénio (*N, O*) ou de oxigénio e oxigénio (*O, O*).
3. Sistema e processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizados pelo uso de um complexo de vanádio no estado de oxidação +4 ou +5, com ligandos derivados de aminoálcoois, de ácidos (hidroxiimino)dicarboxílicos, de hidroxipiranonas ou dos ácidos trifluoroacético, tríflico ou inorgânicos.
4. Sistema e processo de acordo com as reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelo uso de monóxido de carbono.

Lisboa, 21 de Outubro de 2002



Prof. Carlos Matos Ferreira  
(Presidente do IST)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**